

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122724

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C08F 10/06

C08F 10/06

C08F 4/658

(21)Application number : 05-206325

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 20.08.1993

(72)Inventor : MORI MITSUHIRO  
SATO MORIHIKO  
OHASHI KANAME

(30)Priority

Priority number : 04250466 Priority date : 27.08.1992 Priority country : JP

## (54) CONTINUOUS VAPOR-PHASE POLYMERIZATION OF PROPYLENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably and economically obtain a polymer of good quality and good particle shape in high yield.

CONSTITUTION: Propylene is continuously polymerized in the presence of a catalyst comprising (A) a solid catalyst component containing Mg, Ti, a halogen, and an electron-donating compound, (B) at least one member selected from organic compounds of Group IA, IIA, IIB, IIIB, and IVB metals of the Periodic Table, and (C) an electron-donating compound. The propylene is fed in a liquid state into a liquid-phase polymerizer along with the catalyst at 50° C or lower to fill the polymerizer, and is partly polymerized for 1-60min on the average in an amount which is 1-1,000g per g of the component (A) and is 0.005-5% of the propylene supplied. Thus, a prepolymerized catalyst is formed. The reaction mixture is then continuously fed to a vapor-phase polymerizer, with the unreacted liquid propylene as a carrier for the prepolymerized catalyst, to thereby polymerize the propylene in an amount of 10,000 g or larger per g of the component (A).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122724

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/06	M S U	9053-4 J		
	M J F	9053-4 J		
4/658	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平5-206325	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成5年(1993)8月20日	(72)発明者	森 充博 愛知県中島郡祖父江町大字山崎字上屋敷61番地1
(31)優先権主張番号	特願平4-250466	(72)発明者	佐藤 守彦 三重県四日市市大字羽津乙129番地
(32)優先日	平4(1992)8月27日	(72)発明者	大橋 要 三重県四日市市あかつき台五丁目1番10号
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 プロピレンの連続式気相重合方法

(57)【要約】

【構成】成分(A)としてMg、Ti、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と、成分(B)として周期律表の第ⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB及びⅤB族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種と、成分(C)として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、プロピレンの連続式気相重合を行うに際し、触媒と液状プロピレンを50℃以下の温度かつ1分以上60分以下の平均滞留時間にて滴液条件下接触させ、供給する液状プロピレンの0.005%以上5%以下の量にて固体触媒成分(A)1g当たり1ないし1000gを反応させることにより、予備重合触媒を形成し、次いで未反応の液状プロピレンを搬送媒体として気相重合反応器に予備重合触媒を連続して供給し、固体触媒成分(A)1g当たり10000g以上を重合させることを特徴とするプロピレンの連続式気相重合方法。

【効果】粒子形状の良好な製品品質の良好な重合体を安定して高収率かつ経済的に得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】成分(A)としてマグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と、成分(B)として周期律表の第ⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB及びⅤB族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種と、成分(C)として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、プロピレンの連続式気相重合を行うに際し、触媒と液状プロピレンを50℃以下の温度かつ1分以上60分以下の平均滞留時間にて滴液条件下接触させ、供給する液状プロピレンの0.005%以上5%以下の量にて固体触媒成分(A) 1g当たり1ないし1000gを反応させることにより、予備重合触媒を形成し、次いで未反応の液状プロピレンを搬送媒体として気相重合反応器に予備重合触媒を連続して供給し、固体触媒成分(A) 1g当たり1000g以上を重合させることを特徴とするプロピレンの連続式気相重合方法。

【請求項2】予備重合触媒を形成するにあたって、気相重合反応器より高い圧力で実施されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】予備重合触媒を形成するにあたって、成分(B)と成分(A)中のチタン原子のモル比S、成分(A)と成分(B)との接触後の秒数で表される経過時間D、反応の絶対温度Tとの関係において、 $0.1 \leq S \times D \times \exp(-3000/T) \leq 100$ なる条件にて実施されることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレンの連続式気相重合方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、プロピレンの気相(共)重合において、プロピレンを特定の条件で予備重合して得た予備重合触媒を用いることにより粒子形状の良好な製品品質の良好な重合体を安定して高収率かつ経済的に得ることができる方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プロピレンの工業的重合方法として、近年、重合後の操作が最も簡単なところから、連続式気相重合方法が注目されている。連続式気相重合方法としては、流動層反応器を用い、固体触媒成分を含む重合体粒子を、プロピレンを含むガスの上昇流によって浮遊流動させつつ重合を行う方法が好ましく用いられている。この方法では、塊状物や微細粒子を生成し器壁や配管に付着し、ついには系を閉塞させる等のトラブルを防止することが重要な課題である。そのための方策は、触媒の改良を含め総合的対策が要求されている。

【0003】一方、プロピレン重合用触媒としては、四塩化チタンを水素で還元して得られるα型三塩化チタンや、四塩化チタンをアルミニウムで還元して得られる紫

色のγ型三塩化チタン、あるいはこれらをボールミルで粉砕して得られるδ型三塩化チタン等が知られている。また、これらの触媒改質方法として種々の改質剤と共に混合粉砕処理する方法も知られている。

【0004】しかしながら、これらの触媒を用いて重合を行った場合、重合活性が低く、得られる重合体中の触媒残渣が多く、いわゆる脱灰工程が不可欠であった。また、近年では、マグネシウム、チタン、ハロゲンを主成分とする固体触媒成分の製造について数多く提案がなされている。しかしながら、それらの多くは、さらに活性や重合体の立体規則性、粉体特性等において一層の改良が望まれている。

【0005】本発明者らは、すでにマグネシウム、チタン、ハロゲンを主成分とする特定の固体触媒成分を用いて立体規則性ポリオレフィンを高収率で得る方法の特開昭63-3007号公報、特開昭63-314210号公報、特開昭63-317502号公報及び特開昭64-105号公報において提案した。

【0006】これらの方法では、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物を含む均一溶液とハロゲン化アルミニウム化合物との反応生成物をハロゲン化チタン及び電子供与性化合物と反応させることにより、触媒活性、重合体の立体規則性及び粒子性状に優れた触媒成分を得ている。しかしながら、これらの方法を気相重合法に適用した場合、得られる重合体粒子は、粒子の破壊が生じ、形状が悪かったり、重合体粒子中に含まれる微細粒子の割合が多かったりして、粉体特性が良くないという問題を有していた。

【0007】さらに、微細粒子の割合を少なくするなど目的から、触媒を用いて重合を行うに先立ち、少量のオレフィンを予め重合する予備重合方法も公知である(例えば特公昭39-11085号公報、特開昭53-30681号公報など)。しかしながらこれらの方法では、重合活性、重合体の立体規則性、粉体特性等に限界があったり、予備重合の条件を緩和にするため不活性有機溶剤の存在下に実施したり長時間の処理を必要とするなどの制約があったりして、工業的に気相重合を実施するのには、未だ不十分であった。また、特開昭63-3007号公報等による触媒成分の製造方法は、本発明で示される特定の触媒を特定の条件で予備重合する方法についてまでは開示されていなかった。

【0008】さらに、連続的に予備重合を行う際に、系の混合特性が完全混合流れに近い時は滞留時間分布が生じるために好ましくなく、押し出し流れに近づけることが重要との立場からの提案がされている。そしてその提案の多くは、押し出し流れに近づけるために、管型反応器を用い一方から他方に流通させたり、多数の反応器を連結して一方から他方に流通させたりしている。そのため、予備重合系で閉塞等のトラブルが生じ易かったり、多数の反応器を用いる時には経済的でないなど必ずしも

十分でなかった。例えば特開平1-135804号公報では、管型反応器の反応器を用いて予備重合を実施する方法が開示されているが、閉塞等のトラブルを避けるため極短時間に滞留時間を止める必要があり、反応制御が困難であるなど、本発明の目的を達成できない。

【0009】なお、予備重合と類似の技術として、多段重合に関する技術も公知であり、第1段目の重合器で液状オレフィンの重合を行い、第2段目の重合器で気相重合を行う方法が特公昭49-14682号公報、特公昭50-8758号公報並びに特開昭51-135987号公報等に開示されている。しかしながら、多段重合の方法は、第1段目の重合による成分量が例えば5%以上と多いなど予備重合とは明らかに構成を異にする技術であり、また効果が全く異なることはよく認識されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術の不十分な点を克服し、気相重合法でポリプロピレンを連続プロセスで合理的かつ高品質に安定して製造する方法を提供することにある。

【0011】本発明者らの知見によれば、気相重合を実施した時、同一触媒系において触媒粒子の粒子径が大きいほど、粒子が破壊されやすい。理由は定かでないが、大粒子ほど触媒粒子表面と内部との予備重合の進行に違いを生じ易く、その化学的、物理的变化が粒子破壊に関連するものと考えられる。従って、予備重合により気相重合を実施した際の粒子破壊を防止するためには、可能ならば、粒子径が大きいほど予備重合量を増大せしめることが必要となる。また、回分式操作で予備重合触媒を形成する際、粒子径が大きいほど、予備重合開始初期の反応速度が小さく、また時間経過に伴う反応速度の変化が小さい。大粒子ほど相対的に表面層が少なく急激には反応しないためと考えられる。

【0012】これら知見によれば、連続的に予備重合を行う際に、系の混合特性を押し出し流れに近づけることが必ずしも唯一無二の方法とは考えられない。一定量の予備重合を施す場合、押し出し流れの系では大粒子ほど必然的に予備重合量が少なくなるからである。そこで本発明者らは、完全混合流れの系では滞留時間分布があるがゆえにむしろ大粒子にも十分な予備重合が施される有利な場合があると考え、検討を行った。従って、本発明の目的は、圧倒的に経済的な、また安定した操作が実施できる一基の反応器を用いて予備重合を行う方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行なった結果、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と、助触媒として有機金属化合物と、電子供与性化合物からなる触媒を特定の方法で予備重合して

得た触媒を用いることにより、上述の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、成分(A)としてマグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有する固体触媒成分と、成分(B)として周期律表の第IA、IIA、IIB、IIIB及びIVB族金属の有機金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種と、成分(C)として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、プロピレンの連続式気相重合を行うに際し、触媒と液状プロピレンを50℃以下の温度かつ1分以上60分以下の平均滞留時間にて滴液条件下接触させ、供給する液状プロピレンの0.005%以上5%以下の量にて固体触媒成分(A)1g当たり1ないし1000gを反応させることにより、予備重合触媒を形成し、次いで未反応の液状プロピレンを搬送媒体として気相重合反応器に予備重合触媒を連続して供給し、固体触媒成分(A)1g当たり1000g以上を重合させることを特徴とするプロピレンの連続式気相重合方法である。

【0014】

【作用】本発明において使用される固体触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を含有するものであり、例えば、特開昭63-3007号公報、特開昭63-314210号公報、特開昭63-317502号公報、特開昭64-105号公報及び特開平1-165608号公報に記載の方法による調製あるいは下記の方法による調製が可能である。すなわち、(i)金属マグネシウムと水酸化有機化合物、及びマグネシウムの酸素含有有機化合物からなる群より選ばれた少なくとも一員と、(ii)アルミニウムの酸素含有有機化合物と、(iii)チタンのアルコキシド等のチタンの酸素含有有機化合物を反応させて得られた均一溶液に(iv)ハロゲン化アルミニウムを反応させて得られた固体生成物に(v)電子供与性化合物、(vi)ハロゲン化チタン化合物を反応させて得ることができる。

【0015】前記(i)において、金属マグネシウムと水酸化有機化合物を用いる場合、金属マグネシウムとしては各種の形状、すなわち粉末、粒子、箔またはリボンなどいずれの形状のものも使用でき、また水酸化有機化合物としては、アルコール類、フェノール類、有機シラノール類が適している。

【0016】アルコール類としては、1~18個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖脂肪族アルコール、脂環式アルコールまたは芳香族アルコールが使用できる。

【0017】例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、i-オクタノール、n-ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールなどが挙げられる。更にフェノール類とし

ては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノンなどが挙げられる。また、有機シラノールとしては少なくとも1個の水酸基を有し、かつ有機基は1~12個の炭素原子、好ましくは1~6個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、アルキルアリール基を有する化合物から選ばれ、例えば、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、*tert*-ブチルジメチルシラノールなどを挙げることができる。

【0018】これらの水酸化有機化合物は、単独又は2種以上の混合物として使用される。加うるに、金属マグネシウムを使用して本発明で述べる成分(A)の固体触媒成分を得る場合、反応を促進する目的から、金属マグネシウムと反応したり、付加化合物を生成したりするような物質、例えばヨウ素、塩化第2水銀、ハロゲン化アルキル及び有機酸などのような極性物質を単独または2種以上添加することが望ましい。

【0019】次に、マグネシウムの酸素含有有機化合物に属する化合物としては、マグネシウムアルコキシド類、例えばメチレート、エチレート、イソプロピレート、デカノレート、メトキシエチレート及びシクロヘキサノレート、マグネシウムアルキルアルコキシド類、例えばエチルエチレート、マグネシウムヒドロアルコキシド類、例えばヒドロキシメチレート、マグネシウムフェノキシド類、例えばフェネート、ナフテネート、フェナンスレネート及びクレゾレート、マグネシウムカルボキシレート類、例えばアセテート、ステアレート、ベンゾエート、フェニルアセテート、アジベート、セバケート、フタレート、アクリレート、及びオレエート、オキシメート類、例えばブチルオキシメート、ジメチルグリ

オキシメート及びシクロヘキシルオキシメート、ヒドロキサム酸塩類、ヒドロキシルアミン塩類、例えばN-ニトロソ-N-フェニル-ヒドロキシルアミン誘導体、エノレート類、例えばアセチルアセトネート、マグネシウムシラノレート類、例えばトリフェニルシラノレートなどが挙げられる。これらの酸素含有有機マグネシウムは、単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0020】前記(i i)の反応剤であるアルミニウムの酸素含有有機化合物としては、一般式 $Al(R^1)_3X_{3-r}$ で表される酸素含有有機化合物が使用される。ただし、該一般式において、 $R^1$ は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示す。このような炭化水素基としては、直鎖または分岐鎖アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基及びアルキルアリール基などを挙げることができる。 $m$ は $0 < m \leq 3$ なる数を表し、 $X$ はハロゲン原子を表す。

【0021】アルミニウムの酸素含有有機化合物の具体例としては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシ

アルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、トリ-*tert*-ブトキシアルミニウム、トリ(2-エチルヘキソキシ)アルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、トリベンジルオキシアルミニウム、ジクロロメトキシアルミニウム、クロロジメトキシアルミニウム、ジクロロ(2-エチルヘキソキシ)アルミニウム、クロロジ(2-エチルヘキソキシ)アルミニウム、ジクロロフェノキシアルミニウム、クロロジフェノキシアルミニウムなどがあげられる。また、いくつかの異なる炭化水素基を有するアルミニウムの酸素含有有機化合物を使用することもできる。

【0022】これらのアルミニウムの酸素含有有機化合物は、単独または2種以上の混合物として使用する。

【0023】前記(i i i)の反応剤であるチタンの酸素含有有機化合物としては、一般式 $[O.Ti.(OR^2)]_n$ で表される化合物が使用される。ただし、該一般式において、 $R^2$ は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示す。また、このような炭化水素基としては、直鎖又は分岐鎖アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基及びアルキルアリール基などを挙げることができる。 $p$ 、 $q$ 及び $u$ は $p \geq 0$ 、 $q > 0$ 、 $u \geq 1$ で $Ti$ の原子価と相容れる数を表し、 $n$ は整数を表す。なにかんずく、 $0 \leq p \leq 1$ 、 $1 \leq u \leq 2$ で $1 \leq n \leq 6$ であるようなチタンの酸素含有有機化合物を使用することが望ましい。

【0024】具体例としては、チタントトラメトキシド、チタントトラエトキシド、チタントトラ-*n*-プロポキシド、チタントトラ-*i*-プロポキシド、チタントトラ-*n*-ブトキシド、チタントトラ-*i*-ブトキシド、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラクレジルチタネート、ヘキサ-*i*-プロポキシジチタネートなどが挙げられる。いくつかの異なる炭化水素基を有するチタンの酸素含有有機化合物を使用してもよい。

【0025】これらチタンの酸素含有有機化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させてから使用することもできる。

【0026】前記(i v)の反応剤であるハロゲン化アルミニウム化合物としては、一般式 $AlR^3_rX_{3-r}$ で示されるものが使用される。ただし、式中 $R^3$ は1~20個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $r$ は $0 < r \leq 2$ なる数を表す。 $R^3$ は直鎖または分岐鎖アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基及びアルキルアリール基から選ばれることが好ましい。上記ハロゲン化アルミニウム化合物は、単独又は2種以上の混合物として使用する。

【0027】ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、例えばエチルアルミニウムジクロライド、*n*-プロピルアルミニウムジクロライド、*n*-ブチルアルミニウ

ムジクロライド、*i*-ブチルアルミニウムジクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、セスキ-*i*-ブチルアルミニウムクロライド、セスキ-*i*-プロピルアルミニウムクロライド、セスキ-*n*-プロピルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-*i*-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-*n*-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-*i*-ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイドなどが挙げられる。

【0028】前記(v)の反応剤である電子供与性化合物としては、エーテル、エステル、ケトン、フェノール、アミン、アミド、イミン、ニトリル、ホスフィン、ホスファイト、スチピン、アルシン、ホスホリルアミド及びアルコールが挙げられる。なかでもエステル類が好ましく、有機酸エステル類が最も好ましい。

【0029】有機酸エステル類としては、芳香族カルボンのモノ又はジエステル、脂肪酸カルボン酸のモノ又はジエステルなどが挙げられる。

【0030】その具体例としては、辛酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ヒバリン酸プロピル、ヒバリン酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソブチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジイソブチル、グルタル酸ジエチル、グルタル酸ジブチル、グルタル酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジイソブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソブチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、酒石酸ジイソブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、*p*-トルイル酸メチル、*p*-トルイル酸エチル、*p*-tert-ブチル安息香酸エチル、*p*-アニス酸エチル、 $\alpha$ -ナフトエ酸イソブチル、ケイ皮酸エチル、フタル酸モノメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジイソブチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、ナフタル酸ジエチル、ナフタル酸ジブチル等が挙げられる。

【0031】これら電子供与性化合物(v)は、単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0032】前記(vi)の反応剤であるハロゲン化チタン化合物としては、一般式 $Ti(OR')_fX_{4-f}$ で表されるチタン化合物が用いられる。式中 $R'$ は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $f$ は $0 \leq f < 4$ なる数を表す。 $R'$ は直鎖又は分岐鎖アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基及びアルキルア

リール基から選ばれることが好ましい。上記ハロゲン化チタン化合物は、単独又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0033】ハロゲン化チタン化合物の具体例としては、例えば四塩化チタン、三塩化エトキシチタン、三塩化プロポキシチタン、三塩化ブトキシチタン、三塩化フェノキシチタン、二塩化ジエトキシチタン、塩化トリエトキシチタンなどが挙げられる。

【0034】本発明において用いられる固体触媒成分は、上記の反応剤(i)及び(iii)、必要に応じて反応剤(ii)、を反応させて得た均一溶液に、反応剤(iv)を反応させ、得られた固体生成物に、次いで反応剤(v)、(vi)を反応させることにより調製することができる。

【0035】なお、これらの反応は、液体媒体中で行うことが好ましく、そのため特にこれらの反応剤自体が操作条件で液体でない場合、または液状反応剤の量が十分な場合には、不活性有機溶媒の存在下で行うべきである。

【0036】ここで用いられる不活性有機溶媒としては、当該技術分野で通常用いられるものはすべて使用できるが、脂肪族、脂環則または芳香族炭化水素類、それらのハロゲン誘導体もしくはそれらの混合物が挙げられる。具体的にはイソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、塩化ベンジル、二塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジクロロプロパン、1,4-ジクロロブタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、クロロホルムなどを例示することができる。更にこれらの有機溶媒は、単独で使用しても、混合物として使用してもよい。因みに、ハロゲン誘導体あるいは、その混合物を使用した場合、重合活性、重合体の立体規則性に良好な結果をもたらす場合がある。

【0037】上述した反応剤(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)の使用量に制限はないが、次の範囲から選定することが好ましい。

【0038】得られる重合体粒子の粒径を所望の大きさに望む場合、反応剤(ii)を使用することが好ましく、その場合、マグネシウム原子(i)とアルミニウムの酸素含有有機化合物(ii)のモル比は1:0.01~1:20、なかんずく3000 $\mu$ m以上のペレット大の重合体粒子を得ることを意図するのであれば1:0.05~1.0の範囲を選ぶことが望ましい。

【0039】また、マグネシウム原子(i)とチタンの酸素含有有機化合物(iii)のモル比は1:0.01~1:20、好ましくは粉体特性が極めて良好なペレ

ト大の重合体粒子を得るために1:0.1~1:5になるように使用量を選ぶことが好ましい。

【0040】また、マグネシウム原子(i)とハロゲン化アルミニウム(iv)中のアルミニウム原子の比は1:0.1~1:100、好ましくは1:0.1~1:20の範囲になるように反応剤の使用量を選ぶことが好ましい。この範囲をはずれてアルミニウム原子の比が大きすぎると触媒活性が低くなったり、良好な粉体特性が得られなくなったり、また、小さすぎても良好な粉体特性が得られなくなる場合がある。

【0041】マグネシウム原子(i)と電子供与性化合物(v)のモル比は1:0.05~1:5.0、好ましくは1:0.1~1:2.0になるように使用量を選ぶことが好ましい。これらの範囲をはずれた場合、重合活性が低かったり、重合体の立体規則性が低いといった問題が生ずる場合がある。

【0042】更にマグネシウム原子(i)とハロゲン化チタン化合物(vi)のモル比は、1:1~1:100、好ましくは1:3~1:50の範囲になるように反応剤の使用量を選ぶことが好ましい。この範囲を外れた場合、重合活性が低くなったり、製品が着色するなどの問題が生ずる場合がある。

【0043】上述の反応剤(i)、(ii)、(iii)により均一溶液を得る際の反応条件は-50~300℃、好ましくは0~200℃なる範囲の温度で、0.5~50時間、好ましくは、1~6時間、不活性ガス雰囲気中で常圧または加圧下で行われる。またこの際、前記化合物(v)と同様の電子供与性化合物を添加することにより、均一化をより短時間のうちに行うことができる。

【0044】更に反応剤(iv)、(v)、(vi)の反応の際には-50~200℃、好ましくは-30~150℃なる範囲の温度で0.2~50時間、好ましくは0.5~10時間、不活性ガス雰囲気中で常圧または加圧下で行われる。ここで反応剤(iv)を反応させる条件は重要であり、生成する固体生成物粒子、固体触媒成分粒子、それを用いて得られる重合体粒子の粒子形状および粒径の制御に決定的な役割を果たすため極めて重要である。

【0045】また、反応剤(vi)の反応は多段階に分割して反応させてもよい。更に反応剤(vi)の反応の際に、一般式 $R-CH=CH_2$  (式中、Rは1~10個、特に1~8個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の置換・非置換アルキル基または水素原子を表す)で示されるエチレン及び/又は $\alpha$ -オレフィン共存下にて行なってもよい。これらの場合、結果的に重合活性及び重合体の立体規則性の向上をもたらすなどの効果が認められる場合がある。

【0046】かくして得られた固体触媒成分(A)は、濾過または傾斜法により残存する未反応物及び副生成物

を除去してから、不活性有機溶媒で十分な洗浄後、不活性有機溶媒中に懸濁して使用する。洗浄後分離し、常圧または減圧下で加熱して不活性有機溶媒を除去したものも使用できる。

【0047】本発明において用いられる成分(B)の有機金属化合物としては、リチウム、マグネシウム、亜鉛、スズまたはアルミニウム等の金属と有機基とからなる有機金属化合物が挙げられる。上記の有機基としてはアルキル基を代表として挙げるができる。またこのアルキル基としては、直鎖または分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基が用いられる。具体的には、n-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリ(2-メチルペンチル)アルミニウム、トリn-デシルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヨウ化ジエチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムメトキシド、テトラエチルスズあるいはテトラブチルスズなどを例示することができる。なかんずく、トリアルキルアルミニウムが好ましい。また、これらの有機金属化合物は、単独または2種以上の混合物として使用される。

【0048】更に本発明において用いられる成分(C)の電子供与性化合物としては、有機酸エステル、ケイ素の酸素含有有機化合物、窒素含有有機化合物などが好適である。

【0049】有機酸エステルとしては、前述した成分(A)の固体触媒成分の調製の際に用いられる反応剤(v)と同様の化合物が挙げられる。なかでも、脂肪族カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルが好ましい化合物として挙げるができる。

【0050】そして具体的に脂肪族カルボン酸エステルとしては、炭素数2~18を有する、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸エチル及び酪酸エチルなどを挙げることができる。一方芳香族カルボン酸エステルとしては、炭素数8~24を有する、安息香酸メチル、安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチルなどを挙げるができる。上記の有機酸エステルは、単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させて使用することもできる。

【0051】またケイ素の酸素含有有機化合物としては、一般式 $R^1Si(OR^2)_2X_2$  (.....)で表されるケ



イ素の酸素含有有機化合物が使用される。ただし、該一般式において、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数1~20、好ましくは1~10の直鎖又は分岐鎖アルキル基、シクロアルキル基、アリアルアルキル基、アリアル基及びアルキルアリアル基などの炭化水素基又は水素原子を表し、 $s$ 及び $t$ は $0 \leq s \leq 3$ 、 $1 \leq t \leq 4$ 、 $1 \leq s+t \leq 4$ なる数を表し、 $X$ はハロゲン原子を表す。

【0052】具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ- $i$ -ブトキシシラン、テトラ- $n$ -ヘキソキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $i$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $i$ -ブチルトリメトキシシラン、 $sec$ -ブチルトリメトキシシラン、 $tert$ -ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ノルボニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、4-クロロトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エチルトリ- $i$ -プロポキシシラン、 $i$ -ペンチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、メチルトリ- $n$ -ヘキソキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、 $n$ -プロピルメチルジメトキシシラン、 $n$ -プロピルエチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジメトキシシラン、 $i$ -プロピルメチルジメトキシシラン、ジ- $i$ -プロピルジメトキシシラン、 $n$ -プロピル- $i$ -プロピルジメトキシシラン、 $n$ -ブチルメチルジメトキシシラン、 $n$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシラン、 $n$ -ブチル- $i$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ブチルジメトキシシラン、 $i$ -ブチルメチルジメトキシシラン、ジ- $i$ -ブチルジメトキシシラン、 $sec$ -ブチルエチルジメトキシシラン、ジ- $sec$ -ブチルジメトキシシラン、 $tert$ -ブチルメチルジメトキシシラン、 $tert$ -ブチル- $n$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $tert$ -ブチルジメトキシシラン、 $tert$ -ブチル- $n$ -ヘキシルジメトキシシラン、ジイソアミルジメトキシシラン、 $n$ -ヘキシル- $n$ -プロピルジメトキシシラン、 $n$ -デシルメチルジメトキシシラン、ノルボニルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラ

ン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ- $i$ -プロピルジエトキシシラン、 $sec$ -ブチルメチルジエトキシシラン、 $tert$ -ブチルメチルジエトキシシラン、ジメチルジ- $n$ -ブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル- $i$ -プロポキシシラン、トリメチル- $n$ -プロポキシシラン、トリメチル- $tert$ -ブトキシシラン、トリメチル- $i$ -ブトキシシラン、トリメチル- $n$ -ブトキシシラン、トリメチル- $n$ -ペントキシシラン、トリメチルフェノキシシランなどのアルコキシシランもしくはアリーロキシシラン、ジクロロジエトキシシラン、ジクロロジフェノキシシラン、トリプロモエトキシシランなどのハロアルコキシシラン、もしくはハロアリーロキシシランなどが挙げられる。上記ケイ素の酸素含有有機化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させて使用することもできる。

【0053】更に窒素含有有機化合物としては、分子内に窒素原子を有し、ルイス塩基としての機能をもつ化合物を挙げることができる。

【0054】具体的には、酢酸 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミド、安息香酸 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミド、トルイル酸 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミドなどのアミド系化合物、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルピペリジン、2, 6-ジイソブチルピペリジン、2, 6-ジイソブチル-4-メチルピペリジン、2, 2, 6, 6-トリメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラエチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどのピペリジン系化合物、2, 6-ジイソプロピルピリジン、2, 6-ジイソブチルピリジン、2-イソプロピル-6-メチルピリジンなどのピリジン系化合物、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン、2, 5-ジイソプロピルピロリジン、2, 2, 5-トリメチルピロリジン、1, 2, 2, 5, 5-ペンタメチルピロリジン、2, 5-ジイソブチルピロリジンなどのピロリジン系化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルエチルアミン、 $tert$ -ブチルジメチルアミン、ジフェニルアミン、ジ- $o$ -トリルアミンなどのアミン系化合物、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアニリン、 $N$ 、 $N$ -ジイソプロピルアニリンなどのアニリン系化合物などが挙げられる。上記の窒素含有有機化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を混合あるいは反応させて使用することもできる。

【0055】そして上述した電子供与性化合物は併用してもよい。

【0056】本発明において成分(A)の固体触媒成分

の使用量は、液状プロピレン1リットル当たり、チタン原子0.0005~2.5ミリモル(mmol)、好ましくは0.005~1mmolに相当する量で使用する。

【0057】また、成分(B)の有機金属化合物は、液状プロピレン1リットル当たり、0.01~100mmol、好ましくは0.02~50mmolの濃度で使用する。

【0058】更に成分(C)の電子供与性化合物は、液状プロピレン1リットル当たり、0.001~100mmol、好ましくは、を0.01~50mmolの濃度で使用する。

【0059】本発明において行う予備重合は、触媒成分(A)、(B)、(C)と液状プロピレンを50℃以下の温度かつ1分以上60分以下の平均滞留時間にて滴液条件下接触させ、供給する液状プロピレンの0.005%以上5%以下の量にて固体触媒成分(A)1g当たり1ないし1000gを反応させて行う。

【0060】本発明における三成分の送入態様は、特に限定されるものではなく、例えば成分(A)、成分(B)、成分(C)を各々別個に予備重合器へ送入する方法、成分(A)と成分(B)を接触させた後に成分(C)と接触させて予備重合する方法、成分(B)と成分(C)を接触させた後に成分(A)と接触させて予備重合する方法あるいは予め成分(A)と成分(B)と成分(C)とを接触させて予備重合する方法などを採用することができる。なお、一般の予備重合では、成分(B)および成分(C)を全量送入すると触媒性能に悪影響を及ぼすため予備重合の際には一部を送入し残部を後段の気相重合器に送入される。本発明においては、そのような方法も可能であるが、操作を簡単にするため、予備重合器に全量送入することが好ましい。

【0061】本発明において使用する液状プロピレンは必ずしも高純度である必要はなく、例えばプロパンやブタンなどの炭化水素を含んでいてもよい。しかし、工業的には次の気相重合器において未反応のオレフィンを回収し再使用されることが多く、炭化水素が蓄積されると重合圧力に限界が生じるため、99%以上の高純度品の使用が好ましい。また、通常触媒毒として知られる、水分、アルコール、空気、硫化水素などの含H、O、N、S原子化合物は予め除去され、例えばこれらが10ppm以下のものが好ましく使用される。

【0062】予備重合に使用する反応器は、連続方式で実施される限り、当該技術分野で通常用いられるものを適宜使用することができるが、攪拌槽型反応器またはループ型反応器の使用が例示できる。反応器数は、用いる特定の触媒成分の作用と相俟って1基が良く、従来用いられている触媒系では必然的に多数が必要な場合もあるが、本発明ではむしろ多数を用いた場合反応器内や接続配管の閉塞等を生じたり経済的でなかったりすることが

ある。

【0063】予備重合の際の温度は50℃以下である限り特に限定されないが、通常、反応温度-50℃~50℃に選ばれる。50℃より高い温度で行うと固体触媒成分が互着したりして好ましくない。

【0064】予備重合の際の圧力は、滴液条件下に予備重合が実施されるために反応温度におけるプロピレンの蒸気圧以上、かつ次の気相重合器の反応圧力以上の圧力で実施される。しかしながら、あまりに高い圧力は反応装置の安全性や経済性から好ましくなく、通常10~50kg/cm<sup>2</sup>Gから選定される。また、予備重合の反応器から気相反応器への内容物の搬送を、導管や制御弁などの簡単な装置を接続するのみで可能化するために、予備重合の際の圧力は気相重合反応器より高い圧力で実施されることが好ましい。

【0065】反応させる液状プロピレンの量は、予備重合器に供給する液状プロピレンの0.005%以上5%以下かつ固体触媒成分(A)1g当たり1ないし1000g、好ましくは予備重合器に供給する液状プロピレンの0.01%以上1%以下かつ固体触媒成分(A)1g当たり10ないし500gである。これにより反応させる液状プロピレンの割合が多いと系の閉塞等を生じたり、固体触媒成分(A)1g当たりの反応させる液状プロピレンの量が多いと製品品質が悪化したりする。また、反応させる液状プロピレンの割合が少なすぎると装置が大型化するため経済的でなく、固体触媒成分(A)1g当たりの反応させる液状プロピレンの量が少ないと微細粒子の割合が増大したりする。

【0066】予備重合の際の反応器内での平均滞留時間は、上記の反応させる液状プロピレンの量を満足するようにして、1分以上60分以下から選定される。また成分(B)と成分(A)中のチタン原子のモル比S、成分(A)と成分(B)との接触後予備重合が開始されるまでの経過時間と予備重合の平均滞留時間の和で示される経過時間を秒数で表した経過時間D、反応の絶対温度Tとの関係において、 $0.1 \leq S \times D \times \exp(-3000/T) \leq 100$ なる条件にて実施されることが好ましく、より好ましくは、 $0.5 \leq S \times D \times \exp(-3000/T) \leq 20$ である。この値が範囲を越えて大きいと触媒活性が低下するおそれがあり、この値が範囲を越えて小さいと円滑に予備重合触媒が形成されないことがある。

【0067】形成された予備重合触媒は、次いで未反応の液状プロピレンを搬送媒体として、通常、制御弁など簡単な装置のみを備えた導管を通じ気相重合反応器に連続して供給され、固体触媒成分(A)1g当たり1000g以上のプロピレンを重合させる。気相重合反応器の供給は、予備重合スラリーを重合器内にスプレーする方法、あるいは予備重合スラリーを外管に温水等の熱媒体を通した二重管を導管として使用したりして加熱する

ことにより液状プロピレンを気化させ気-固混合相流として供給する方法が使用できる。

【0068】連続式気相重合器としては、流動床式反応器を使用する。気相重合器は、複数を直列に結合して多段重合に用いることも可能である。

【0069】プロピレンの重合は、重合体の融点未満の反応温度で気相中で行う。このプロピレンの重合は、単独重合のみならず、ランダム共重合、ブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、プロピレンと一般式  $R-CH=CH_2$  の  $\alpha$ -オレフィン（式中、Rは、水素原子または2~10個、特に2~8個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の置換・非置換アルキル基を表す）を1種以上もしくはプロピレンとブタジエン、イソブレンなどのジエン類もしくはプロピレンと  $\alpha$ -オレフィンとジエン類を用いて重合を行う。

【0070】重合の反応条件は、重合体の融点未満の反応温度で行われ、固体触媒成分(A) 1g当たり10000g以上を重合させるように選定され、通常、反応温度20~100℃、圧力2~50kg/cm<sup>2</sup>G、重合時間（平均滞留時間）20分ないし5時間に選ばれる。

【0071】重合体の分子量を調節するための水素や種々の目的で添加される化合物を使用することもできる。更に異なる重合の反応条件で2段階以上に分けて行うことも可能である。

【0072】

【実施例】以下に本発明を実施例により示すが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0073】なお、実施例及び比較例において、メルトフローレート（以下MFRと略す）は、JISK 7210条件14により測定した。

【0074】立体規則性の指標であるキシレン可溶分（以下XYと略す）は、以下のように測定した。すなわち、重合体4gをキシレン200mlに溶解させた後、25℃の恒温槽に1時間放置し、析出部を濾過し、濾液を回収し、キシレンをほとんど蒸発させた後、更に真空乾燥してキシレン可溶部を回収し、元の試料に対する百分率で求めた。

【0075】活性は、固体触媒成分(A) 1g当たりの重合体生成量(g)を表す。

【0076】重合体粒子の粒径分布の広狭は、重合体粒子を篩によって分級した結果を確立対数紙にプロットし、近似した直線より公知の方法で幾何標準偏差を求め、その常用対数（以下 $\sigma$ という）で表した。また、平均粒径は前記の近似直線の重量積算値50%に対応する粒径を読み取った値である。微細粒子含量は、粒径が105μ以下の微細粒子の割合を重量百分率で示した。

【0077】エチレン-プロピレン共重合体のエチレン含有量は日本分光（株）社製FT-IR5M型により測定し、721cm<sup>-1</sup>、731cm<sup>-1</sup>、734cm<sup>-1</sup>、7

40cm<sup>-1</sup>のピークより算出した。

【0078】実施例1

(イ) 固体触媒成分(A)の調製

攪拌装置を備えた20lの反応器に、金属マグネシウム粉末80g(3.3mol)を入れ、これにヨウ素4.0g、2-エチルヘキサノール2.23kg(17.1mol)、チタンテトラ-n-ブトキシド1.12kg(3.3mol)、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム1.35kg(6.6mol)を加え、90℃まで昇温し、窒素シール下で1時間攪拌した。引き続き140℃まで昇温して2時間反応を行い、マグネシウムとチタンとアルミニウムを含む均一溶液を得た。

【0079】0℃に冷却した後、イソブチルアルミニウムジクロライド1.03kg(6.6mol)をヘキサン7.9lに希釈した溶液を2時間かけて加えた。全量を加えた後、2時間かけて70℃まで昇温したところ、白色の固体生成物を含むスラリーが得られ、その固体生成物を濾過分離した後、ヘキサンで洗浄した。

【0080】かくして得られた白色固体生成物を含むスラリーに、四塩化チタン6.26kg(33mol)をクロロベンゼン6.26kgで希釈した溶液を全量加えた後、フタル酸ジイソブチル36.2g(0.13mol)を加え、100℃で3時間反応させた。生成物を濾過することにより、固体部を採取し、再度、四塩化チタン6.26kgをクロロベンゼン6.26kgで希釈した溶液に懸濁し、100℃で2時間攪拌した。生成物にヘキサンを加え、遊離するチタン化合物が検出されなくなるまで、十分に洗浄操作を行った。かくして、ヘキサンに懸濁した固体触媒成分(A)のスラリーを得た。上澄液を除去して窒素雰囲気下で乾燥し、元素分析したところ、Tiは2.8重量%であった。

【0081】(ロ) プロピレンの予備重合

内容積100mlの攪拌機付き反応器、内容積5lの攪拌機付き反応器および内容積3m<sup>3</sup>の気相流動床式重合器2基（2基の重合器間に抜き出しタンクを有する）を直列に連結し、連続方式で予備重合と気相重合を行った。

【0082】攪拌を開始した内容積100mlの反応器に、上記(イ)で得られた固体触媒成分(A)のスラリーを170ml/hr（固体触媒成分(A)として0.8g/hr）および触媒成分(B)としてヘキサンにて20%に希釈したトリエチルアルミニウムを27.5ml/hr（トリエチルアルミニウムとして3.7g/hr）の割合で供給を開始し、反応器上部の脱ガス口から脱ガスしながら反応器を滴液状態にした。反応器の滴液状態を確認した後、脱ガス口を閉め、内圧を40kg/cm<sup>2</sup>Gおよび内温を25℃に保ちながら、固体触媒成分(A)および触媒成分(B)を同じ割合で連続的に供給した。従って、成分(B)と成分(A)中のチタン原子のモル比S<sup>1</sup>は70、反応器内の平均対流時間から、

成分(A)と成分(B)との接触後予備重合が開始されるまでの経過時間 $D^1$ は1800秒であり、反応の絶対温度 $T^1$ が298°Kであるので、 $S^1 \times D^1 \times \exp(-3000/T^1)$ は5.35であった。

【0083】内容積5Lの反応器に、液状プロピレンを24kg/hr(47l/hr)の割合で供給を開始し、反応器上部の脱ガス口から脱ガスしながら反応器を滴液状態にした。反応器の滴液状態を確認した後、脱ガス口を閉め、攪拌を開始した。内圧を35kg/cm<sup>2</sup>Gおよび内温を25℃に保ちながら、液状プロピレン、上記内容積100mlの反応器からそこに供給される量に見合う量の触媒成分(A)と(B)の混合物、および触媒成分(C)として、ジフェニルジメトキシシラン3.7ml/hr(3.5g/hr)を連続的に供給し、予備重合触媒を形成した。予備重合触媒を抜き出してTi残渣の分析をしたところ、固体触媒成分(A)1g当たり100gのプロピレンが反応していることがわかった。これは、供給した液状プロピレンの0.4%に相当した。また、成分(B)と成分(A)中のチタン原子のモル比 $S^2$ は $S^1$ と同じままであり70、予備重合の平均滞留時間 $D^1$ は380秒、反応の絶対温度 $T^1$ は298°Kであるので、 $S^1 \times D^1 \times \exp(-3000/T^1)$ は1.12と算出された。従って、総合的に、 $S \times D \times \exp(-3000/T)$ は6.47と算出された。

#### 【0084】(ハ)プロピレンの気相重合

第1の気相重合器に、上記の予備重合触媒のプロピレンスラリーを連続的に供給した。液状プロピレンは気化するが、プロピレン分圧が9.7kg/cm<sup>2</sup>になるようにプロピレンを連続的に補給しつつ、水素がプロピレンに対し0.0036mol/molになるようにして、全圧10kg/cm<sup>2</sup>G、重合温度70℃、平均滞留時間4.6時間の条件で重合を行った。重合されたポリマー粒子を抜き出しタンクに排出し、次いで、第2の気相重合器へ移送した。

【0085】第2の気相重合器では、プロピレン分圧が11.5kg/cm<sup>2</sup>になるようにプロピレンを供給しつつ、水素がプロピレンに対し0.304mol/molになるようにして、全圧15kg/cm<sup>2</sup>G、重合温度80℃、平均滞留時間3.0時間の条件で重合を行った。

【0086】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体を調べたところ、MFR3.4g/10min.、XY1.6%、嵩密度0.48g/cm<sup>3</sup>、平均粒径1750μ、σ0.14、微細粒子含量0.4重量%であり、活性は47500g/gに相当し、第1重合器と第2重合器における重合体の生成割合は48:52であった。なお、第1の気相重合器から抜き出した重合体はMFR0.26g/10min.、XY1.4%であった。

#### 【0087】実施例2

実施例1の(イ)で得られた固体触媒成分(A)を用い、(ロ)のプロピレンの予備重合において、固体触媒成分(A)および触媒成分(B)を、100mlの反応器に供給しないで、直接、5lの反応器に供給した以外は同様に行い、(ハ)と同様にしてプロピレンの気相重合を行った。

【0088】予備重合について、 $S \times D \times \exp(-3000/T)$ は1.12であったが、固体触媒成分(A)1g当たり50gのプロピレンが反応していることがわかった。これは、供給した液状プロピレンの0.2%に相当した。

【0089】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体について、活性は52000g/gに相当し、MFR3.9g/10min.、XY1.7%、嵩密度0.46g/cm<sup>3</sup>、平均粒径1800μ、σ0.16、微細粒子含量0.6重量%であった。

#### 【0090】比較例1

実施例1の(イ)で得られた固体触媒成分(A)を用い、(ロ)のプロピレンの予備重合を行わないで、直接、成分(A)、(B)、(C)およびプロピレンを気相重合器に供給した以外は(ハ)と同様にしてプロピレンの気相重合を行った。

【0091】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体について、活性は43000g/gに相当し、MFR3.5g/10min.、XY2.0%、嵩密度0.35g/cm<sup>3</sup>、平均粒径440μ、σ0.45、微細粒子含量25.6重量%であった。

#### 【0092】実施例3

実施例1の(イ)で得られた固体触媒成分(A)を用い、(ロ)のプロピレンの予備重合において、100mlの反応器での接触において、触媒成分(B)としてヘキサンにて2%に希釈したトリエチルアルミニウムを28ml/hr(トリエチルアルミニウムとして0.37g/hr)の割合で供給し、5lの反応器に代え、内容積1Lの反応器を用い、反応温度を45℃とした以外は同様に行った。成分(B)と成分(A)の接触に際し、モル比 $S^1$ は7、反応器内の平均対流時間から、成分(A)と成分(B)との接触後予備重合が開始されるまでの経過時間 $D^1$ は1800秒であり、反応の絶対温度 $T^1$ が298°Kであるので、 $S^1 \times D^1 \times \exp(-3000/T^1)$ は0.53であった。

【0093】 $S^2$ は7であり、予備重合の際の平均滞留時間 $D^1$ が76秒であり、反応温度 $T^1$ が318°Kであったので、 $S^1 \times D^1 \times \exp(-3000/T^1)$ は0.04であり、 $S \times D \times \exp(-3000/T)$ は0.57であった。固体触媒成分(A)1g当たり25gのプロピレンが反応していることがわかった。これは、供給した液状プロピレンの0.1%に相当した。

【0094】プロピレンの気相重合は、触媒成分(B)

としてヘキサンにて20%に希釈したトリエチルアルミニウムを25ml/hr (トリエチルアルミニウムとして3.3g/hr)の割合で追加供給した以外(ハ)と同様にして行った。

【0095】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体について、活性は45000g/gに相当し、MFR 3.6g/10min.、XY1.6%、嵩密度0.44g/cm<sup>3</sup>、平均粒径1700μ、σ0.18、微細粒子含量3.8重量%であった。

#### 【0096】実施例4

実施例1の(イ)で得られた固体触媒成分(A)を用い、(ロ)のプロピレンの予備重合において、固体触媒成分(A)と触媒成分(B)の接触を、100mlの反応器に代え、5lの反応器を使用して行い、(ハ)と同様にしてプロピレンの気相重合を行った。成分(A)と成分(B)との接触後予備重合が開始されるまでの経過時間D<sup>1</sup>が90000秒であったので、 $S^1 \times D^1 \times \exp(-3000/T^1)$ は267.45、すなわち、 $S \times D \times \exp(-3000/T)$ は268.57であった。予備重合については、固体触媒成分(A)1g当たり60gのプロピレンが反応しており、供給した液状プロピレンの0.25%に相当した。

【0097】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体について、活性は23000g/gに相当し、MFR 3.8g/10min.、XY1.9%、嵩密度0.43g/cm<sup>3</sup>、平均粒径1370μ、σ0.30、微細粒子含量10.9重量%であった。

#### 【0098】実施例5

実施例1の(イ)で得られた固体触媒成分(A)を用い、(ロ)のプロピレンの予備重合において、予備重合の反応器を実施例3と同様5lの反応器に代え1lの反応器を用い反応温度を45℃とし、また、触媒成分(B)としてヘキサンにて2%に希釈したトリエチルアルミニウムを28ml/hr (トリエチルアルミニウムとして0.37g/hr)の割合で供給し、固体触媒成分(A)および触媒成分(B)を100mlの反応器に供給しないで直接該反応器の供給した。それ以外は実施例1の(ロ)と同様に予備重合を行った。

【0099】 $S \times D \times \exp(-3000/T)$ は0.04であった。固体触媒成分(A)1g当たり15gのプロピレンが反応していることがわかった。これは、供給した液状プロピレンの0.06%に相当した。

【0100】プロピレンの気相重合は、触媒成分(B)としてヘキサンにて20%に希釈したトリエチルアルミニウムを25ml/hr (トリエチルアルミニウムとして3.3g/hr)の割合で追加供給した以外(ハ)と同様にして行った。

【0101】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体について、活性は48000g/gに相当し、MFR 3.2g/10min.、XY1.7%、嵩密度0.4

0g/cm<sup>3</sup>、平均粒径1200μ、σ0.35、微細粒子含量17.3重量%であった。

#### 【0102】実施例6

10 攪拌装置を備えた20lのオートクレーブに、金属マグネシウム粉末120g(4.9mol)を入れ、これにヨウ素6g、2-エチルヘキサノール2550g(19.6mol)およびチタンテトラブトキシド1680g(4.9mol)、フタル酸ジイソブチル470g(1.72mol)を加え、さらにデカン10Lを加えた後90℃まで昇温し、発生する水素ガスを排除しながら窒素シール下で1時間攪拌した。引き続き140℃まで昇温して2時間反応を行い、マグネシウムとチタンを含む均一溶液(Mg-Ti溶液)を得た。

【0103】0℃に急冷後、i-ブチルアルミニウムジクロライド2294g(7.4mol)をヘキサンにて50%に希釈した溶液を2時間かけて加えた。すべてを加えたのち、2時間かけて70℃まで昇温したところ、白色の固体生成物を含むスラリーが得られ、その固体生成物を濾過分離したヘキサンで洗浄した。

20 【0104】かくして得られた白色固体生成物を含むスラリーに四塩化チタン5.2lをクロロベンゼン5.2lで希釈した溶液を全量加え、ついでフタル酸ジイソブチル670gを加え、100℃で3時間反応させた。

【0105】生成物をろ過することにより、固体部を採取し、再度、四塩化チタン5.2l(0.48mol)をクロロベンゼン5.2lで希釈した溶液を加え、100℃で2時間攪拌した。この生成物にヘキサンを加え遊離するチタン化合物が検出されなくなるまで、十分に洗浄操作を行い、ヘキサンに懸濁した触媒成分(A)のスラリーを得た。上澄液を除去して窒素雰囲気下で乾燥し、元素分析したところ、Tiは3.0重量%であった。

【0106】かくして得られた固体触媒成分(A)を用い、実施例1の(ロ)および(ハ)と同様にしてプロピレンの予備重合およびプロピレンの気相重合を行った。

【0107】予備重合について、固体触媒成分(A)1g当たり104gのプロピレンが反応していることがわかった。これは、供給した液状プロピレンの0.42%に相当した。

40 【0108】第2の気相重合器から抜き出した最終重合体について、活性は49400g/gに相当し、MFR 5.0g/10min.、XY1.3%、嵩密度0.48g/cm<sup>3</sup>、平均粒径1500μ、σ0.10、微細粒子含量0.0重量%であった。

#### 【0109】実施例7

プロピレンの気相連続3段重合を実施した。すなわち、実施例1の内容積100mlの攪拌機付き反応器、内容積5lの攪拌機付き反応器、および内容積3m<sup>3</sup>の気相流動床式重合器2基に更に抜き出しタンクと内容積3m<sup>3</sup>の気相流動床式重合器を直列に連結した。

【0110】実施例1の(イ)で得られた固体触媒成分(A)を用い、(ロ)のプロピレンの予備重合は同様に行った。

【0111】第1の気相重合器は、プロピレン分圧が $4.8 \text{ kg/cm}^2$ 、水素がプロピレンに対し $0.049 \text{ mol/mol}$ になるようにして、全圧 $16 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、重合温度 $70^\circ\text{C}$ 、平均滞留時間2.0時間の条件で重合を行った。重合されたポリマー粒子を抜き出しタンクに排出し、次いで、第2の気相重合器へ移送した。

【0112】第2の気相重合器では、プロピレン分圧が $6.6 \text{ kg/cm}^2$ 、水素とエチレンがプロピレンに対し各々 $0.041 \text{ mol/mol}$ 、 $0.28 \text{ mol/mol}$ になるようにして、全圧 $10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、重合温度 $80^\circ\text{C}$ 、平均滞留時間2.0時間の条件で重合を行った。重合されたポリマー粒子を抜き出しタンクに排出し、次いで、第3の気相重合器へ移送した。

【0113】第3の気相重合器では、プロピレン分圧が $0.8 \text{ kg/cm}^2$ 、水素とエチレンがプロピレンに対し各々 $3.3 \text{ mol/mol}$ 、 $14.4 \text{ mol/mol}$ になるようにして、全圧 $15 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、重合温度 $70^\circ\text{C}$ 、平均滞留時間2.0時間の条件で重合を行った。

【0114】第3の気相重合器から抜き出した最終重合体を調べたところ、MFR $19.4 \text{ g/10 min.}$ 、エチレン含量 $14.2\%$ 、嵩密度 $0.48 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $1400 \mu$ 、 $\sigma 0.14$ 、微細粒子含量 $0.8$

重量%であり、活性は $25000 \text{ g/g}$ に相当し、第1重合器と第2重合器と第3重合器における重合体の生成割合は $70:16:14$ であった。なお、第1の気相重合器から抜き出した重合体はMFR $44 \text{ g/10 min.}$ 、XY $1.4\%$ 、第2の気相重合器から抜き出した重合体はMFR $22 \text{ g/10 min.}$ 、エチレン含量 $4.4\%$ であった。

【0115】

【発明の効果】第一の効果は、微粒子が少なく、更に意図する大きさの平均粒径を有する嵩密度の高い重合体粒子を得ることができるなど粉体特性が優れている点にある。また、粒度分布が極めて狭い重合体粒子を得ることも可能である。そのため、重合工程においては、重合器壁や配管内での付着物の生成が阻止され、系を閉塞させる等のトラブルを防止することができるため、安定して経済的に重合体を得ることができる。加えて流動性の向上により、移送工程においては、サイロ内でブリッジなどの発生がなく、移送上のトラブルが解消される。

【0116】第二の効果は、重合活性が極めて高く、触媒残渣除去を目的とする脱灰工程の不要な重合体を得られることである。高活性であるため、製品の着色、着臭等の心配がなく、ポリマーの精製も不要となり、極めて経済的である。

【0117】第三の効果は、立体規則性が極めて良好であるため製品品質の良い重合体を得られ、フィッシュアイやブツの少ない優れた成型品を与える重合体を得られる。